

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

International application No.
PCT/EP00/06766

Applicant's or agent's file reference
0078/7031

International filing date (day/month/year)
15 July 2000 (15.07.00)

Priority date (day/month/year)

Applicant

KORMANN, Claudio

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

20 January 2001 (20.01.01)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

Authorized officer

Elisabeth KÖNIG

**The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland**

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

Absender: **DIE MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE**

PCT

Patente und Lizenzen
29. Mai 2001

An

BECKEWITZ, Friedrich et al
EMTEC MAGNETICS GMBH
Patente und Lizenzen/FMI
Kistlerhofstr. 70
D-81379 München
ALLEMAGNE

**MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS**

(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr)

28. 05. 01

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
0078/7031

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/06766	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 27/07/1999
--	---	---

Anmelder

EMTEC MAGNETICS GMBH et al

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.
4. **ERINNERUNG**

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro mit Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu dem maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d
Fax: (+49-89) 2399-4465

Bevollmächtigter Bediensteter

J. Christensen



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0078/7031	FOR FURTHER ACTION	SeeNotificationofTransmittalofInternational Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/EP00/06766	International filing date (day/month/year) 15 July 2000 (15.07.00)	Priority date (day/month/year) 27 July 1999 (27.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01G 45/00, H01M 4/50		
Applicant	EMTEC MAGNETICS GMBH	

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 20 January 2001 (20.01.01)	Date of completion of this report 28 May 2001 (28.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06766

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

 the international application as originally filed the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims:

pages _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19)

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the drawings:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 00/06766**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

A lithium manganese oxide with the claimed properties is neither known from nor suggested by the cited prior art documents.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

15 T

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 30 MAY 2001

WIPO PCT

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts 0078/7031	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/06766	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 15/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 27/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01G45/00		
Annehmer EMTEC MAGNETICS GMBH et al		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 3 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt _____ Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:

- I Grundlage des Berichts
- II Priorität
- III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags

20/01/2001

Datum der Fertigstellung dieses Berichts

28.05.01

Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde

Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d
Fax: (+49-89) 2399-4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Bernard Louis Petit



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*)

der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung

der Beschreibung, Seite in der ursprünglich eingereichten Fassung

Seite, eingereicht mit dem Antrag

Seite, eingereicht mit Schreiben vom

der Ansprüche, Nr. in der ursprünglich eingereichten Fassung

Nr. in der nach Artikel 19 geänderten Fassung

Nr., eingereicht mit dem Antrag

Nr., eingereicht mit Schreiben vom

der Zeichnungen, Blatt / Abb. in der ursprünglich eingereichten Fassung

Blatt / Abb., eingereicht mit dem Antrag

Blatt / Abb., eingereicht mit Schreiben vom

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

Beschreibung: Seite

Ansprüche: Nr.

Zeichnungen: Blatt / Abb.

3. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**1. Feststellung**

Neuheit	Ansprüche	1-20	JA
	Ansprüche		NEIN
Erfinderische Tätigkeit	Ansprüche	1-20	JA
	Ansprüche		NEIN
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ansprüche	1-20	JA
	Ansprüche		NEIN

2. Unterlagen und Erklärungen

Ein Lithiummuganoxid mit den beanspruchten Eigenschaften wird aus den zitierten Dokumenten weder offenbart noch nahegelegt.

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0078/7031	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/06766	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/07/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 27/07/1999
Anmelder EMTEC MAGNETICS GMBH		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

wie vom Anmelder vorgeschlagen

keine der Abb.

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

027031

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/07367 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01G 45/00, H01M 4/50

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06766

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juli 2000 (15.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 35 091.4 27. Juli 1999 (27.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EMTEC MAGNETICS GMBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Strasse 52, D-67059 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KORMANN, Claudius [DE/DE]; Frankenstrasse 19, D-67105 Schifferstadt (DE).

(74) Anwalt: HONEIT, Ute; Eintec Magnetics GmbH, Patente und Lizenzen, Kistlerhofstrasse 70, D-81379 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LITHIUM INTERCALATION COMPOUNDS CONTAINING LITHIUM MANGANESE OXIDE

(54) Bezeichnung: LITHIUMMANGANOXID ENTHALTENDE LITHIUMINTERKALATIONSVERBINDUNGEN

WO 01/07367 A1

(57) Abstract: The invention relates to improved lithium intercalation compounds containing lithium manganese oxide, having a spinell structure and a special morphology for thin-film electrodes. The invention further relates to a method for the production of said compounds, electrodes produced from said compounds and secondary lithium batteries with lithium intercalation compounds containing lithium manganese oxide as an active material for the positive electrode, offering high energy and able to be produced in an inexpensive manner in addition to being ecologically friendly and safe.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft verbesserte, Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur und besonderer Morphologie für Dünnschichtelektroden, ein Verfahren zu deren Herstellung, daraus hergestellte Elektroden sowie sekundäre Lithiumionenbatterien mit Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen als aktives Material der positiven Elektrode, die eine hohe Leistung aufweisen und preisgünstig herstellbar, umweltfreundlich und sicher sind.

Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft verbesserte, Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur für Dünnfilmelektroden, ein Verfahren zur deren Herstellung, daraus hergestellte Elektroden sowie sekundäre Lithiumionenbatterien mit Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen als aktives Material der positiven Elektrode.

Lithiumionenbatterien können aus einer oder mehreren elektrochemischen Zellen, die elektrochemisch aktive Pigmente enthalten, hergestellt werden. Solche Zellen bestehen typischerweise aus einer Anode (negative Elektrode), einem Separator, einer Kathode (positive Elektrode) und einem Elektrolyt. Batterien mit metallischem Lithium als Anode sind ebenso bekannt wie solche mit Graphit, Koks oder anderen Kohlenstoffpartikeln, die bekanntlich Alkalimetallionen interkalieren können. Weiterhin sind auch Batterien mit anderen Lithiuminterkalationsverbindungen, also Stoffen die Lithium unter Einwirkung eines elektrischen Potentials ein- und auslagern können, bekannt. Der Elektrolyt besteht typischerweise aus einem Lithiumsalz, welches in einem oder mehreren aprotischen, normalerweise organischen Lösungsmitteln gelöst ist. Als weitere Elektrolyte kommen Festelektrolyte in Betracht, welche aus einer polymeren Matrix, die ein ionisch leitfähiges aber elektronisch isolierendes Medium enthält, bestehen. Der Ladungsvorgang wird im allgemeinen so definiert, daß beim Laden die Anode (der Minuspol) Lithiumionen aufnimmt, während die Kathode (der Pluspol) als Quelle von Lithiumionen dient. Zellen mit Lithiummetall als Anode sind üblicherweise beim Zusammenbau geladen.

Zellen mit Graphit oder anderen Kohlenstoff enthaltenden Anoden oder einer anderen zur Aufnahme von Lithiumionen fähigen Wirtssubstanz sind beim Zusammenbau üblicherweise ungeladen. Damit sie als Energiespeicher verwendet werden können, müssen sie gegen eine Lithiumionen enthaltende Interkalationsverbindung, vorzugsweise eine Lithiumoxid enthaltende Interkalationsverbindung, geschaltet und geladen werden. Beim Laden wandern die Lithiumionen von der Interkalationsverbindung zum Graphit oder

Kohlenstoff oder einer anderen zur Aufnahme von Lithiumionen fähigen Wirtssubstanz. Danach kann die Zelle wieder entladen werden, wobei das Lithium zurückbewegt wird. Solche wiederaufladbaren Batterien, welche kein metallisches Lithium enthalten, nennt man Lithiumionenbatterien. Beispiele hierfür sind in den US 4 464 447 und US 5 418 090 5 beschrieben.

In den Kathoden werden bevorzugt LiCoO_2 , LiMn_2O_4 und LiNiO_2 als oxidische Materialien eingesetzt. All diese Verbindungen werden auch mit varierten Mengenverhältnissen der Metallionen eingesetzt, um bestimmte Vorteile bei der Ladung oder der Lebensdauer einzustellen. Gelegentlich wird der Sauerstoff ganz oder teilweise durch andere Elemente, 10 z.B. Fluor oder Schwefel ersetzt. Während die Kobaltverbindungen teuer sind, sind die Nickelverbindungen schwierig herzustellen. Demgegenüber sind Manganverbindungen relativ preisgünstig.

Die spezifische Ladung von LiMn_2O_4 beträgt theoretisch 148 Milliamperestunden pro Gramm. Durch Variation des Sauerstoffgehalts oder des Verhältnisses von Lithium zu 15 Mangan kann dieser Wert verändert werden. Nach Meinung vieler Fachleute kann jedoch LiMn_2O_4 nur etwa 110-120 Milliamperestunden pro Gramm, entsprechend etwa 0,8 mol Lithium pro Formeleinheit, dauerhaft reversibel zyklisieren. Beim LiNiO_2 und LiCoO_2 können nur etwa 0,5 mol Lithium pro Formeleinheit reversibel zyklisiert werden. Günstiger sieht die Situation bei gemischten Nickeloxiden aus, bei denen ein Teil des 20 Nickels durch Cobalt oder ein anderes Metall, Metalloid oder Übergangsmetall ersetzt ist. Beispielhaft erwähnt sei $\text{Li}_{1.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$. Die Verwendung der ganzzahligen Koeffizienten 1 für Lithium oder 2 für Sauerstoff dient nur der Vereinfachung der Formelbeschreibung; in der Praxis werden durch beabsichtigte oder unbeabsichtigte Variation der Einsatzstoffmengen auch gebrochene Werte verwendet. Die Erfahrung lehrt, daß die Elemente in 25 weiten - nicht nur geradzahligen - Mengenverhältnissen variiert werden können und dadurch für den Einsatz in Kathoden brauchbare Interkalationsverbindungen erhalten werden. Wesentlich ist, daß die Verbindungen Lithiumionen und genügend zum elektrischen Ladungswechsel fähige Elemente enthalten.

Inzwischen sind viele Verfahren zur Herstellung von Interkalationsverbindungen zur Verwendung in Kathoden beschrieben worden. So wird in der US 4 302 518 die Synthese von $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ durch Temperung einer Mischung von Lithiumcarbonat und Cobaltcarbonat bei 900 °C in Luft, gefolgt von zwei weiteren Bränden, dargestellt. Die US 4 507 371 lehrt, 5 daß die Synthese von Lithiuminterkalationsverbindungen mit dem kubischen Ionengitter $(\text{B}_2)\text{X}_4^{n-}$ durch unterschiedliche Reaktionen gelingt: Festkörperreaktionen aus den pulverförmigen Elementen oder ihren Verbindungen bei hohen Temperaturen, Ionenaustauschmethoden oder chemische oder elektrochemische Titrationstechniken. In der US 4 980 080 ist ein Verfahren zur Herstellung von $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ beschrieben, welches die folgenden 10 Schritte umfaßt:

- 1) Herstellung einer Mischung von Pulvern,
- 2) Erhitzen der Mischung in Luft bei 600-800 °C
- 3) optional: Homogenisieren der Brennware und Wiederholung des Pulverbrandes.

Ein naßchemisches Verfahren zur Herstellung eines Lithiummanganoxid-Spinells ist in der 15 DE 19 515 629 beschrieben. Hier wird eine Lithiumverbindung und ein Mangansalz in disperter Phase umgesetzt und getrocknet, worauf der Trockenrückstand einer Abfolge von Mahlungen und Temperungen unterworfen wird. Ein weiteres naßchemisches Syntheseverfahren ist in der US 5 742 070 beschrieben. Es beruht im wesentlichen auf der Herstellung von Lösungen von Lithium, Übergangsmetall und organischen Säuren und Alkoholen, 20 welche anschließend getrocknet, gemahlen und gebrannt werden.

Die PCT-Anmeldung WO 97/37935 beansprucht ein trockenes Herstellverfahren, wobei 25 Mischungen von Manganoxiden und Lithiumverbindungen mit jeweils kontrollierter Partikelgrößenverteilung bei ausgewählten Temperaturen mehrfach gebrannt werden. In der PCT-Anmeldung WO 98/02931 wird ein Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganinterkalationsoxiden beschrieben, welches aus der Reaktion von LiOH , MnO_2 und mindestens einem polyfunktionellen Alkohol besteht, der eine Temperaturbehandlung folgt. Die bekannten Herstellverfahren von Lithiummanganoxidpigmenten benötigen allerdings entweder kostspielige Rohstoffe wie gut lösliche Manganverbindungen oder aufwen-

dige Verfahrensschritte, um die hohen Anforderungen, die an Lithiummanganoxidpigmente für den Einsatz in Elektroden gestellt werden, zu befriedigen. Insbesondere war ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von glatten Lithiummanganoxidpigmenten, die sich für die Anwendung in besonders dünnenschichtigen Elektroden eignen, nicht bekannt.

5

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur und mit hoher spezifischer Ladungsdichte bereitzustellen, die sich für den Einsatz in besonders dünnenschichtigen Elektroden für sekundäre Lithiumionenhochleistungsbatterien eignen. Eine weitere Aufgabe bestand 10 darin, ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen zur Verfügung zu stellen. Außerdem bestand eine Aufgabe darin, Dünnfilmelektroden bereitzustellen, die sich für den Einsatz in sekundären Lithiumionenhochleistungsbatterien eignen. Eine zusätzliche Aufgabe bestand darin, sekundäre Lithiumionenbatterien zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Leistung aufweisen und 15 preisgünstig, umweltfreundlich und sicher sind.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde gelöst, indem Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur für Dünnfilmelektroden zur Verfügung gestellt werden, wobei die Lithiuminterkalationsverbindungen über eine besonders glatte und hochkristalline Morphologie verfügen, eine gemäß der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche von 0,3 bis 5 m²/g, eine am d₅₀-Wert bestimmte Teilchengröße von größer als 0,5 µm, einen am d₉₀-Wert bestimmten Durchmesser von 30 µm oder kleiner sowie ein inneres Porenvolumen von kleiner als 0,05 ml/g aufweisen und eine ausgeprägte Kristallstruktur besitzen.

25

Dabei soll unter dem Begriff Morphologie das Zusammenwirken der Partikeleigenschaften Porosität (Porengröße und -volumen), Teilchengröße (Durchmesser) und spezifische Oberfläche verstanden werden.

30 Weiterhin wurde gefunden, daß sich derartige Lithiummanganoxidinterkalations-

verbindungen mit einem Verfahren herstellen lassen, welches umfaßt:

- a) Herstellen eines innigen Gemisches aus einer oder mehreren Lithiumverbindungen und einer oder mehreren Manganverbindungen, wobei mindestens eine dieser Verbindungen oder die Summe aus allen Verbindungen soviel aktiven Sauerstoff enthält, daß die Anzahl der Äquivalente an aktivem Sauerstoff gleich oder größer der Anzahl der Lithiumatome ist, sowie Tempern bei 600°C bis 1000°C in nicht oxidierender Atmosphäre und nachfolgendes Mahlen, wobei eine partikuläre, kristalline Spinellvorläuferverbindung erhalten wird;
- b) Tempern der kristallinen Spinellvorläuferverbindung in oxidierender Atmosphäre bei 500°C bis 800 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden.

Auch wurde gefunden, daß Dünnfilmelektroden, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur enthalten, in sekundären Lithiumionenbatterien eine hohe spezifische Ladungsdichte sowie eine hohe Leistung erzielen. Solche Dünnfilmelektroden werden nach an sich bekannten, allgemeinen Verfahren hergestellt, z.B. durch Sprühen, Rakeln und Pressen von Gemischen aus der erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidinterkalationsverbindung, Leitpigment und Bindemittel, gegebenenfalls im Gemisch mit geeigneten Lösungsmitteln und weiteren Zusatzstoffen, auf eine metallische, elektrisch leitende dünne Folie oder einen anderen geeigneten Ableiter.

Es wurde weiterhin gefunden, daß sekundäre Lithiumionenbatterien, welche die erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen als aktives Material der positiven Elektrode enthalten, über eine hohe Leistungsfähigkeit verfügen und gleichzeitig kostengünstig herstellbar, sicher und umweltfreundlich sind.

Solche sekundären Lithiumionenbatterien werden in an sich bekannter Weise hergestellt und bestehen im wesentlichen aus einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode, einem Separator und einem Elektrolyten in einem Gehäuse. Für die erfindungsgemäßen

sekundären Lithiumionenbatterien werden die erfindungsgemäßen Lithiummanganoxid-interkalationsverbindungen als aktives Material mit einem geeigneten, an sich bekannten Bindemittel in der positiven Elektrode verwendet, während als aktives Material für die negative Elektrode Graphit oder Kohlenstoff oder eine andere zur Aufnahme von Lithium-
5 ionen fähige Wirtssubstanz mit einem geeigneten, an sich bekannten Bindemittel eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur zeichnen sich durch besonders gute Verarbeitungs- und elektrische Eigenschaften aus. Sie sind für den Einsatz in besonders dünnsschichtigen Elektroden geeignet. Die spezifische
10 Oberfläche der erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen liegt im Bereich von $0,3\text{--}5 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt von $0,5\text{--}1,9 \text{ m}^2/\text{g}$ und ganz bevorzugt von $0,6\text{--}1,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Teilchengröße, gemessen am d_{50} -Wert, ist größer als $0,5 \mu\text{m}$, bevorzugt größer als $1 \mu\text{m}$. Der Durchmesser der Teilchen ist zweckmäßigerweise nicht größer als $d_{90} = 30 \mu\text{m}$, bevorzugt kleiner als $d_{90} = 25 \mu\text{m}$, ganz bevorzugt kleiner als $d_{90} = 20 \mu\text{m}$. Die Teil-
15 chen sind im wesentlichen frei von inneren Poren. Dabei sind innere Poren folgendermaßen definiert: Die Größe der inneren Poren d_{innere} hängt von der Partikelgröße d_{50} ab. Innere Poren sind stets gleichgroß oder kleiner als ein Viertel der Partikelgröße d_{50} und sind gleichgroß oder größer als $0,01 \mu\text{m}$. Damit ergibt sich für den Größenbereich der inneren Poren folgender Zusammenhang:

20 $0,01 \mu\text{m} \leq d_{\text{innere}} \leq d_{50}/4$.

Das innere Porenvolumen ist das kumulierte Porenvolumen von Poren in diesem Größenbereich. Die erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidteilchen sind besonders glatt und haben ein geringes inneres Porenvolumen von weniger als $0,05 \text{ ml/g}$ und bevorzugt von weniger als $0,03 \text{ ml/g}$.

25 Außerdem sind die erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen sehr kristallin, was an sehr scharfen Beugungsreflexen der Diffraktogramme erkannt wird. Scharfe Beugungsreflexe entstehen im allgemeinen bei großen Kristallitgrößen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxidinterkalations-

verbindungen mit Spinellstruktur besteht mindestens aus zwei Schritten:

- I. der Herstellung einer partikulären, kristallinen Vorläuferverbindung durch inniges Mischen der Ausgangsstoffe, Temperi in nicht oxidierender Atmosphäre sowie anschließendes Mahlen;
- 5 II. Temperi in oxidierender Atmosphäre, bei dem aus der partikulären, kristallinen Spinellvorläuferverbindung die erfindungsgemäße glatte, hochkristalline Lithium manganoxidinterkalationsverbindung mit Spinellstruktur erhalten wird.

Nachfolgend wird die Synthese eines Lithiummanganoxids mit der erfindungsgemäßen Morphologie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben:

- 10 1.1. Mischen der Einsatzstoffe Li_2CO_3 und Manganoxid Mn_3O_4 .
Als Einsatzstoffe für die Herstellung des erfindungsgemäßen Lithiummanganoxids sind auch verschiedene andere bekannte Mangan- und Lithiumverbindungen geeignet, z.B. Li_2O_2 , Mn_2O_3 oder MnO_2 oder Mischungen aus Lithiumoxiden oder Manganoxiden, solange das Gemisch genügend aktiven Sauerstoff enthält. Als Manganverbindung ist Mn_3O_4 und als Lithiumverbindung Li_2CO_3 bevorzugt. Der aktive Sauerstoff fördert die Verbindung von Lithium mit Mangan beim Brennen. Die Menge (Anzahl Äquivalente) an aktivem Sauerstoff muß mindestens so groß sein wie die Anzahl der Lithiumatome. Aktiver Sauerstoff kann durch die Manganverbindung eingebracht werden, sofern die Manganwertigkeit größer als 2 ist. Jede Mn-Wertigkeit größer als 2 liefert ein Äquivalent aktiven Sauerstoff, jede Mn-Wertigkeit größer als 3 liefert zwei Äquivalente aktiven Sauerstoff, usw. Aktiver Sauerstoff kann auch durch die Lithiumverbindung eingebracht werden, wobei jede formale Li-Wertigkeit größer als 1 (z.B. Li_2O_2) ein Äquivalent aktiven Sauerstoff liefert. Der Mischvorgang dauert im allgemeinen zwischen 10 und 60 Minuten, bevorzugt jedoch 15 bis 45 Minuten. Als Mischer sind dabei alle gebräuchlichen Mischertypen einsetzbar, bevorzugt Mischer mit eingebauten Mahlwerkzeugen.
- 15
- 20
- 25

1.2. Temperung der Mischung in nicht oxidierender Atmosphäre, zweckmäßigerweise in einem Drehrohrofen, bevorzugt unter N₂, Argon oder einem anderen im wesentlichen sauerstofffreien Gas bei 600°C -1000 °C mit einer Verweilzeit von 15 bis 120 min. Die Temperung findet bevorzugt unter Stickstoff mit einer Temperatur von 700°C bis 900 °C und einer Verweilzeit von 30 bis 90 Minuten statt. Bei dieser Temperung werden die Verfahrensbedingungen so eingestellt, daß ausschließlich die drei Phasen MnO, LiMnO₂ und Mn₃O₄ entstehen. Eine nicht oxidierende Atmosphäre kann auch durch die Einstellung sauerstoffabspaltender Reaktionsbedingungen, also Reaktionsbedingungen, unter denen der Sauerstoffgehalt der eingesetzten Mischung abnimmt, erhalten werden.

10

1.3. Mahlung der getemperten Mischung, bis ein feinteiliges Gemisch erhalten wird. Als geeignete Mühlen seien hier beispielsweise Stiftmühlen, Pralltellermühlen, Universalmühlen, Strahlmühlen o. ä., gegebenenfalls mit Sichtung, genannt. Es können auch mehrere Mahlprozesse hintereinander in gleichen oder verschiedenen Mühlen ausgeführt werden

15

1.4. Optionaler zusätzlicher Arbeitsschritt: erneute Temperung wie in Punkt 1.2, wobei die Temperatur gleich oder höher sein kann als in Punkt 1.2, jedoch nicht höher als 1000°C und bevorzugt nicht höher als 950°C ist. Die Verweilzeit liegt ebenfalls bei 15 bis 120 Minuten.

20

1.5. Optionaler zusätzlicher Arbeitsschritt: erneute Mahlung wie in Punkt 1.3, wobei die gleiche oder eine andere Mühle als bei 1.3 gewählt werden kann und gleiche oder von 1.3 verschiedene Korngrößen und Korngrößenverteilungen erzielt werden.

25

2. Temperung der partikulären, kristallinen Spinellvorläuferverbindung unter einer oxidierenden Atmosphäre bei 500°C - 800 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden. Die Temperung kann dabei in einem Drehrohrofen bevorzugt bei 700°C bis 800°C und - falls der Ofen mit mehreren Heizzonen ausgestattet ist - einer in der letzten Heizzone abgesenkten Temperatur von 450°C -750 °C ausgeführt werden. Die Verweilzeit in der Heizzone beträgt bevorzugt 0,5-6 Stunden. Die oxidierende Atmosphäre wird bevorzugt mit Sauerstoff erzeugt. Die Temperung kann ebenso in

einem stationären Ofen unter einer oxidierenden Atmosphäre bei einer bevorzugten Temperatur von 650°C bis 750 °C mit einer Verweilzeit von bevorzugt mehr als 5 Stunden erfolgen. Auch hier wird die oxidierende Atmosphäre bevorzugt mit Sauerstoff erzeugt.

5

3. Optionaler zusätzlicher Arbeitsschritt: Suspendieren der Lithiummanganoxidinterkalationsverbindung mit Spinellstruktur unter Zusatz eines oder mehrerer alkalischer Lithiumsalze in Wasser und anschließendes Sprühtrocknen bei Temperaturen von 100°C bis 400 °C. Geeignete alkalische Aluminiumsalze sind z.B. Li_2CO_3 , Li_2O_2 , LiNO_3 , LiOH oder Gemische aus zwei oder mehreren davon. Bevorzugt wird Li_2CO_3 eingesetzt. Der Sprühtrocknung kann sich eine Nachtrocknung bei Temperaturen von 100°C bis 300°C anschließen.

10

15 Zur Erleichterung der Sinterung kann in den Arbeitsschritten 1.1 bis 2 ein Sinterhilfsmittel in einer Konzentration von 0,1 bis 3 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt, hinzugefügt werden. Die Zugabe des Sinterhilfsmittels erfolgt dabei vorzugsweise bei der Herstellung der Mischung, Schritt 1.1. Als Sinterhilfsmittel wird vorzugsweise ein Boroxid, und besonders bevorzugt H_3BO_3 , eingesetzt.

20

25 Dünnschichtelektroden, welche die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lithiummanganoxidverbindungen enthalten, können wie folgt hergestellt werden:

Es wird eine Mischung aus dem erfindungsgemäßen Pigment, Leitruß mit einer Oberfläche von mehr als 50 m^2/g , Graphit und einem fluorhaltigen Bindemittel sowie flüchtigen Lösungsmitteln, wie z.B. N-Methylpyrrolidon (NMP) und/oder Aceton, hergestellt. Im allgemeinen werden folgende Mengen eingesetzt: Pigment: 80 Gewichtsteile, Leitruß und Graphit: 5-15 Gewichtsteile, Bindemittel: 5-15 Gewichtsteile. Die Lösungsmittelmenge wird so gewählt, daß die Mischung versprüht, vergossen oder gerakelt werden kann.

30

35 Die Mischung wird in einem oder in mehreren Arbeitsgängen auf einen elektrisch leitenden Ableiter aufgebracht und das Lösungsmittel verdampft. Die aufgebrachte Schicht kann

durch bekannte Verfahren, wie Walzen oder Pressen, verdichtet werden.

Zur Herstellung einer sekundären Lithiumionenbatterie wird eine nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Dünnfilmelektrode als Kathode verwendet, während als 5 Anode eine Lithiummetallelektrode oder eine Dünnfilmelektrode eingesetzt wird, welche aus Graphit, Kohlenstoff oder einem anderen zur Aufnahme von Lithiumelektronen fähigen Material und einem geeigneten Bindemittel besteht. Diese Elektroden werden zusammen mit einem Separator und einem Elektrolyten sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen in einem Gehäuse zu einer Sekundärbatterie zusammengesetzt und geladen. Derart 10 hergestellte sekundäre Lithiumionenbatterien weisen hervorragende Gebrauchseigenschaften auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lithiummanganoxidinterkalationsverbindungen weisen die in Anspruch 1 beschriebene Morphologie auf. Sie lassen 15 sich vorteilhaft zur Herstellung von besonders dünnen Dünnfilmelektroden verwenden. Sekundäre Lithiumionenbatterien, die die erfindungsgemäßen Lithiummanganoxidspinelle als aktives Material der positiven Elektrode enthalten, sind insbesondere als Hochleistungsbatterien hervorragend geeignet.

20 Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Figuren 1 bis 3 sowie eines Beispiels genauer beschrieben werden, ist jedoch nicht auf diese beschränkt.

Fig.1 zeigt den Größenbereich der inneren Poren und das innere Porenvolumen für einen 25 Li/Mn-Spinell gemäß des Erfindungsbeispiels

Fig.2 zeigt den Größenbereich der inneren Poren und das innere Porenvolumen eines handelsüblichen Li/Mn-Spinells mit einer spezifischen Oberfläche von $1,2 \text{ m}^2/\text{g}$

Fig.3 zeigt das Röntgendiffraktogramm der Spinellvorläuferverbindung gemäß der 30 vorliegenden Erfindung

Erfindungsbeispiel: Herstellung eines Li/Mn-Spinells

1.1 Mischen

5 In einem Trommelmischer mit 3 Messerköpfen (2 m³ Inhalt, Firma Lödige) werden 712 kg
Manganoxid (Mn₃O₄ der Firma Fermac, Ludwigshafen, nach Mahlung in einer Stiftmühle
250 Z der Firma Alpine) und 184,5 kg Lithiumcarbonat (kleiner 40 µm gemahlene Ware
der Firma Chemetall, Frankfurt) in 30 Minuten gemischt. An der Mischung wurden folgen-
10 de Meßwerte erhalten: Schüttdichte: 0,7 g/ml, Stampfdichte: 1,3 g/ml, spezifische Ober-
fläche: 12 m²/g.

1.2. und 1.3. Temperung unter N₂ und Mahlung

Die Mischung aus 1.1 wurde in einem gasbeheizten Drehrohrofen (Firma Elino, 3,2 m
15 Länge der Heizzone, 300 mm Durchmesser) getempert. Die Brenntemperatur betrug
750±10 °C. Durch das Rohr wurden 11 m³ Stickstoff pro Stunde im Gleichstrom geleitet.
Die Ofenatmosphäre wurde durch eine Takschleuse am Rohrende gegen die Umgebungs-
luft geschützt, so daß der Sauerstoffgehalt im Drehrohr unter 1% sank. Die Mischung
wurde mit ca. 30-40 kg/h in das Rohr dosiert. Das Rohr drehte sich mit 2 Umdrehungen
20 pro Minute. Die Neigung des Rohres lag bei 0,5 Grad, so daß die Verweilzeit des Produkts
in der Heizzone etwa 1 Stunde betrug. Ein Vorlauf von wenigen Kilogramm Produkt
wurde verworfen. Anschließend wurden 500 kg Brennware gesammelt. Das Produkt wurde
in einer Stiftmühle (250 Z Firma Alpine) gemahlen. Es wurden folgende Meßwerte
erhalten: Schüttdichte: 0,8 g/ml, Stampfdichte: 1,0 g/ml, spezifische Oberfläche: 3 m²/g.
25 Etwa 6 Stunden nach Beginn der Synthese wurde am Rohrausgang eine Probe entnommen
und röntgenographisch analysiert. Es wurden zahlreiche scharfe Beugungsreflexe gefunden
(siehe Abbildung 3), die auf das Vorhandensein folgender kristalliner Phasen hinwiesen:
LiMnO₂ (35-0749), MnO (7-0230) und Mn₃O₄ (24-0734). Es wurde keine Spinellphase
beobachtet. Die in Klammern aufgeführten Ziffern zeigen die Zuordnung der Beugungs-
30 reflexe zu den Verbindungen der JCPDS-Datei. Der Kohlenstoffgehalt der Probe betrug
0,39 Gewichtsprozent, was auf eine weitgehend vollständige Zersetzung des eingesetzten

Li_2CO_3 , also auf weniger als 0,4%, hindeutete.

1.4 und 1.5. Temperung unter N_2 und Mahlung

5 Die gemahlene Brennware aus 1.3 wurde in dem gasbeheizten Drehrohrofen (siehe oben) erneut getempert. Die Brenntemperatur betrug 825°C. Durch das Rohr wurden $10 \pm 1 \text{ m}^3/\text{h}$ Stickstoff im Gleichstrom durchgeleitet. Die Ofenatmosphäre wurde durch eine Takschleuse am Rohrende gegen die Umgebungsluft geschützt, so daß der Sauerstoffgehalt im Drehrohr unter 1% lag. Die Mischung wurde mit ca. 25 kg/h in das Rohr dosiert.

10 Das Rohr drehte sich mit 2 Umdrehungen pro Minute. Die Neigung des Rohres lag bei 0,5 Grad, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 1 Stunde war. Ein Vorlauf von wenigen Kilogramm Produkt wurde verworfen. Anschließend wurden 169,5 kg Brennware gesammelt. Das Produkt wurde in einer Stiftmühle (250 Z Firma Alpine) gemahlen. Es wurden folgende Meßwerte erhalten: Schüttidichte: 0,8 g/ml, Stampfdichte: 15 1,4 g/ml, spezifische Oberfläche: $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

1.5.1. Wiederholung der Mahlung

20 Da das Produkt aus 1.5 noch geringfügig kratzende Anteile enthielt, wurde die Mahlung einer Teilmenge von 54 kg in einer Mühle mit Sichterrad (Typ ZPS 50, Firma Alpine) wiederholt. Die Mühlenrotordrehzahl lag bei 15000 U.p.M., das Sichterrad drehte sich mit 4000 U.p.M. Es wurden folgende Meßwerte der sichtergemahlenen Ware erhalten: Schüttidichte: 1,0 g/ml, Stampfdichte: 1,3 g/ml, spezifische Oberfläche: $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Teilchengrößenverteilung war folgendermaßen: $d_{10} = 1,0 \mu\text{m}$, $d_{50} = 3,0 \mu\text{m}$, $d_{90} = 14 \mu\text{m}$.

25

2. Temperung unter einer oxidierenden Atmosphäre

Eine Menge von 40 kg der gemahlenen Brennware aus 1.5.1 wurde in einem elektrisch beheizten Drehrohrofen getempert. Das Pulver wurde mit ca. 5,4 kg/h in das Rohr dosiert.

30 Die Brenntemperatur betrug 775°C (Länge der Heizzone 140 cm). Durch das Rohr (Durchmesser 25 cm) wurden $0,6 \text{ m}^3$ pro Stunde Sauerstoff im Gleichstrom geleitet. Das Rohr

drehte sich mit 4/3 Umdrehungen pro Minute und wurde jede Viertel-Umdrehung eine Minute lang angehalten, so daß die Verweilzeit des Produkts in der Heizzone etwa 3,3 Stunden erreichte. Die Neigung des Rohres lag bei 0,25 Grad. Es wurden 28,9 kg Lithiummanganoxidspinell hergestellt. Folgende Meßwerte wurden erhalten: Schüttdichte: 5 1,0 g/ml, Stampfdichte: 1,1 g/ml, spezifische Oberfläche: 0,7 m²/g, pH: 8,5, Teilchengrößenverteilung: $d_{10} = 2,7 \mu\text{m}$, $d_{50} = 7 \mu\text{m}$, $d_{90} = 23 \mu\text{m}$. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigte das Diffraktogramm eines phasenreinen Li/Mn-Spinells (analog JCPDS 35-0782) und ergab eine Kristallitgröße von 0,5 μm , erkennbar an scharfen, auch bei 36 Grad teilweise aufgespaltenen Beugungsreflexen. Es wurde die Pulverladung 10 bestimmt und bei der 5. Entladung (Lithium-Einlagerung) ein Wert von 108 Ah/kg gefunden.

3. Suspendieren und Sprühtrocknen mit Li₂CO₃

15 Es wurde eine Suspension von 10 kg der Brennware aus 2., 10 Liter Wasser und 100 g Lithiumcarbonat mit einem Kotthof-Dispergieraggregat in einem Behälter gerührt und in einem Sprühtrockner (Firma Niro, Typ Minor) unter Verwendung eines Zerstäuberrades getrocknet. Die Heizgasttemperatur betrug 350±5 °C, die Abgastemperatur lag bei 130±5 °C. Der Zerstäubergasdruck betrug 4,6 bar. Es wurden 8,9 kg Li/Mn-Spinell mit Li₂CO₃- 20 Schicht erhalten. Die Teilchengrößenverteilung war folgendermaßen: $d_{10} = 2,3 \mu\text{m}$, $d_{50} = 5 \mu\text{m}$, $d_{90} = 15 \mu\text{m}$, spezifische Oberfläche: 0,9 m²/g. Zuletzt wurde das Pulver 1 Stunde in einem Vakuumtrockenschrank (Wasserstrahlvakuum) bei 110 °C getrocknet.

25 Zusätzlich wurde die Porengrößenverteilung mit der Quecksilberporosimetriemethode bestimmt. Es waren Interporen (d.h. Poren zwischen nicht miteinander verbundenen Teilchen) der Größe 1-4 μm erkennbar. Das inkrementelle Intrusionsvolumen erreichte bei 3 μm Porengröße ein lokales Maximum von 0,045 ml/g. Im Bereich von 0,02 bis 1 μm wurden keine Poren beobachtet. Es wurden die Pulverladungsdaten bestimmt und bei der 5. Entladung ein Wert von 106 Ah/kg gefunden.

30

Analytische Untersuchungen:

1. Porengrößenverteilung:

Die Porengrößenverteilung im Porengrößenbereich zwischen 0,01 und 100 μm wurde mit der Quecksilberporosimetriemethode mit einem Autopore II Gerät (nach DIN 66133) bestimmt. Mit dieser Methode können innere Poren, also die Poren innerhalb zusammenhängender Teilchen sowie die sich aus der Oberflächenrauhigkeit ergebenden Poren, und Interporen, also die Poren zwischen verschiedenen nicht miteinander verbundenen Teilchen, erfaßt werden. Es werden auch Poren größer als 50 μm , die sich aus der lockeren Schüttung eines Pulvers ergeben, erfaßt.

10

2. Spezifische Oberfläche:

Die spezifische Oberfläche (BET) wurde mit einem Ströhlein-Areameter der Firma Ströhlein, Düsseldorf, nach dem Einpunkt-Differenz-Verfahren nach Haul und Dümbgen in Anlehnung an DIN 66131 bestimmt. Die Trocknung der Pigmente erfolgte bei 140 °C während mindestens 12 Stunden.

3. Röntgendiffraktogramm:

20 Röntgendiffraktogramme wurden mit dem Diffraktometer D5000 der Fa. AXS erhalten. Die Kristallitgröße wurde aus der integralen Halbwertsbreite des 311 Peaks unter Verwendung der Debye Scherrer Formel und unter Berücksichtigung der üblichen Korrektur für die Apparateverbreiterung berechnet.

25 4. Teilchengrößenverteilung:

Die Teilchengrößenverteilung wurde per Laserbeugung in einem SYMPATEC HELOS Gerät bestimmt. Dabei wurde eine Spatelspitze des zu untersuchenden Pulvers in das zirkulierende Wasserbad gegeben (optische Konzentration: ca. 15-50%). Die Teilchen wurden 30 50 Sekunden vor und während der 10 Sekunden dauernden Messung mit Ultraschall verteilt. Bei dieser Messung wird im wesentlichen der Durchmesser der zusammenhän-

genden Agglomerate erfaßt.

5. Pulverladungsdaten:

5 Die Pulverladungsdaten wurden folgendermaßen bestimmt:

Zunächst wurden Hilfsstoffe in einer Mühle gemischt: 1 g Ruß (z.B. Vulcan XC-72 oder Ensaco 250) plus 1 g Graphit (SFG 10) plus 2,2 g PVDF (Aldrich). Mit einem Schnellrührer wurde ein Lack aus 2 g Spinell und 0,4 g Hilfsstoffen in NMP (N-Methylpyrrolidon) gerührt. Zur Herstellung der zu prüfenden Schicht wurde der Lack in bis zu 4 Wiederholungsgängen auf den jeweils vorgetrockneten und leicht erwärmten Titan-Ableiter gesprüht. Die Fläche des Stromableiters betrug $1,3 \text{ cm}^2$. Zwischendurch wurde der Lack jedesmal mit dem Schnellrührer homogenisiert und sofort weiterverarbeitet, um einer möglichen Entmischung der Feststoffe entgegenzuwirken. Der Lack wurde mit Hilfe einer Sprühpistole (air brush Sprühpistole) auf den vorgewärmten Titanableiter gesprüht und getrocknet. Der für die Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Messung kritischste Schritt war die Wägung der getrockneten Schicht auf dem Ti-Ableiter. Die Schicht wog etwa 25 mg; sie wurde mit 0,1 mg Auflösung gewogen, entsprechend einem Fehler von 0,4%, bei Differenzwägung maximal 0,8%, im Mittel jedoch weniger.

20 Die Elektroden wurden im Ölpumpenvakuum bei 120°C mindestens 12 Stunden lang getrocknet, bevor sie in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten zu einer elektrochemischen Zelle zusammengebaut wurden. Als Anode wurde Lithiummetall (Aldrich, 99,9%, 0,75 mm Dicke) verwendet und weiterhin wurde die handelsübliche Elektrolytlösung LP 30 (1 M LiPF₆ in Ethylencarbonat/ Dimethylcarbonat 1:1, Fa. Merck) verwendet. Der 25 Separator war ein Glasflies von ca. 2 mm Dicke. Die Geometrie der Ladungsmeßzellen ist beschrieben in P. Novák, W. Scheifele, F. Joho, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* 142, 2544 (1995), siehe dort insbesondere Abbildung 1 (es wurde jedoch ohne die dort gezeigte Referenzelektrode gearbeitet).

30 Die Ladungen und Entladungen erfolgten im Potentialbereich zwischen 3,3 und 4,4 Volt mit konstanten Strömen von 10 μA pro Milligramm Oxid, was zu Lade- und Entladedauern

in der Größenordnung von jeweils über 10 Stunden führte.

6. Verfahren zur Bestimmung des Porenvolumens

5 Das Porenvolumen wurde wie folgt bestimmt: Die Porengrößenverteilung im Porengrößenbereich zwischen 0,01 und 100 μm wurde mit der Quecksilberporosimetriemethode mit einem Autopore II Gerät (nach DIN 66133) bestimmt.

10

15

20

25

30

Patentansprüche:

1. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur für Dünnfilmelektroden, wobei die Lithiuminterkalationsverbindungen

5

- eine gemäß der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche von 0,3 bis 5 m²/g,
- eine am d₅₀-Wert bestimmte Teilchengröße von größer als 0,5 µm,
- einen am d₉₀-Wert bestimmten Durchmesser von 30 µm oder kleiner sowie ein inneres Porenvolumen von kleiner als 0,05 ml/g aufweisen und eine ausgeprägte Kristallstruktur besitzen.

10

2. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß Anspruch 1, wobei das innere Porenvolumen kleiner als 0,03 ml/g ist.

15

3. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß den Ansprüchen 1 und 2, wobei die spezifische BET-Oberfläche 0,5 bis 1,9 m²/g beträgt.

20

4. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß den Ansprüchen 1 und 2, wobei die spezifische BET-Oberfläche 0,6 bis 1,5 m²/g beträgt.

25

5. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die am d₅₀-Wert bestimmte Teilchengröße größer als 1 µm ist.

30

6. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei der am d₉₀-Wert bestimmte Durchmesser kleiner als 25 µm ist.

7. Lithiummanganoxid enthaltende Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei der am d_{90} -Wert bestimmte Durchmesser kleiner als 20 μm ist.

5 8. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß Anspruch 1, durch

10 a) Herstellen eines innigen Gemisches aus einer oder mehreren Lithiumverbindungen und einer oder mehreren Manganverbindungen, wobei mindestens eine dieser Verbindungen oder die Summe aus allen Verbindungen soviel aktiven Sauerstoff enthält, daß die Anzahl der Äquivalente an aktivem Sauerstoff gleich oder größer der Anzahl der Lithiumatome ist, sowie Tempern bei 600°C bis 1000°C in nicht oxidierender Atmosphäre und nachfolgendes Mahlen, wobei eine partikuläre, kristalline Spinellvorläuferverbindung erhalten wird;

15 b) Tempern der kristallinen Spinellvorläuferverbindung in oxidierender Atmosphäre bei 500 °C bis 800 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden.

20 9. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß Anspruch 1, durch

25 a) a1) Herstellen eines innigen Gemisches aus Li_2O_3 und Mn_3O_4 ,

a2) Tempern bei 600°C bis 1000°C unter Stickstoff, Argon oder einer anderen nicht oxidierenden Atmosphäre mit einer Verweilzeit von 15 bis 120 Minuten in einem Drehrohrofen,

30 a3) Mahlen des getemperten Gemisches zu einer partikulären, kristallinen Spinellvorläuferverbindung;

b) Tempern der Spinellvorläuferverbindung in oxidierender Atmosphäre bei 500 °C bis 800 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden.

10. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß Anspruch 9, wobei das Tempern gemäß a2) sowie das Mahlen gemäß a3) zwei- oder mehrfach ausgeführt werden.

11. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß den Ansprüchen 8 bis 10, wobei die partikuläre kristalline Spinellvorläuferverbindung aus den drei Phasen MnO , $LiMnO_2$ und Mn_3O_4 besteht.

12. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß Anspruch 9, wobei das Tempern in oxidierender Atmosphäre in einem Drehrohrofen bei einer Temperatur von 700 °C bis 800 °C mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 6 Stunden ausgeführt wird.

13. Verfahren zur Herstellung von Lithiummanganoxid enthaltenden Lithiuminterkalationsverbindungen mit Spinellstruktur gemäß Anspruch 9, wobei das Tempern in oxidierender Atmosphäre in einem stationären Ofen bei einer Temperatur von 650 °C bis 750°C mit einer Verweilzeit von mehr als 5 Stunden ausgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei nach dem Tempern in oxidierender Atmosphäre der erhaltene Feststoff in Wasser unter Zusatz einer oder mehrerer alkalischer Lithiumverbindungen suspendiert und die Suspension bei einer Temperatur von 100 °C bis 400 °C sprühgetrocknet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die alkalische Lithiumverbindung Li_2CO_3 , Li_2O_2 , $LiNO_3$, $LiOH$ oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, wobei das innige Vermischen in Gegenwart eines Sinterhilfsmittels mit einer Konzentration von 0,1 bis 3%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Feststoffe, ausgeführt wird.

5 17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Sinterhilfsmittel ein Boroxid ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Boroxid H_3BO_3 ist.

10 19. Dünnfilmelektrode für sekundäre Lithiumionenbatterien, enthaltend Lithiummanganoxid gemäß Anspruch 1 als aktives Material.

20. Sekundäre Lithiumionenbatterie, enthaltend Lithiummanganoxid gemäß Anspruch 1 als aktives Material der positiven Elektrode.

15

20

25

30

1/3

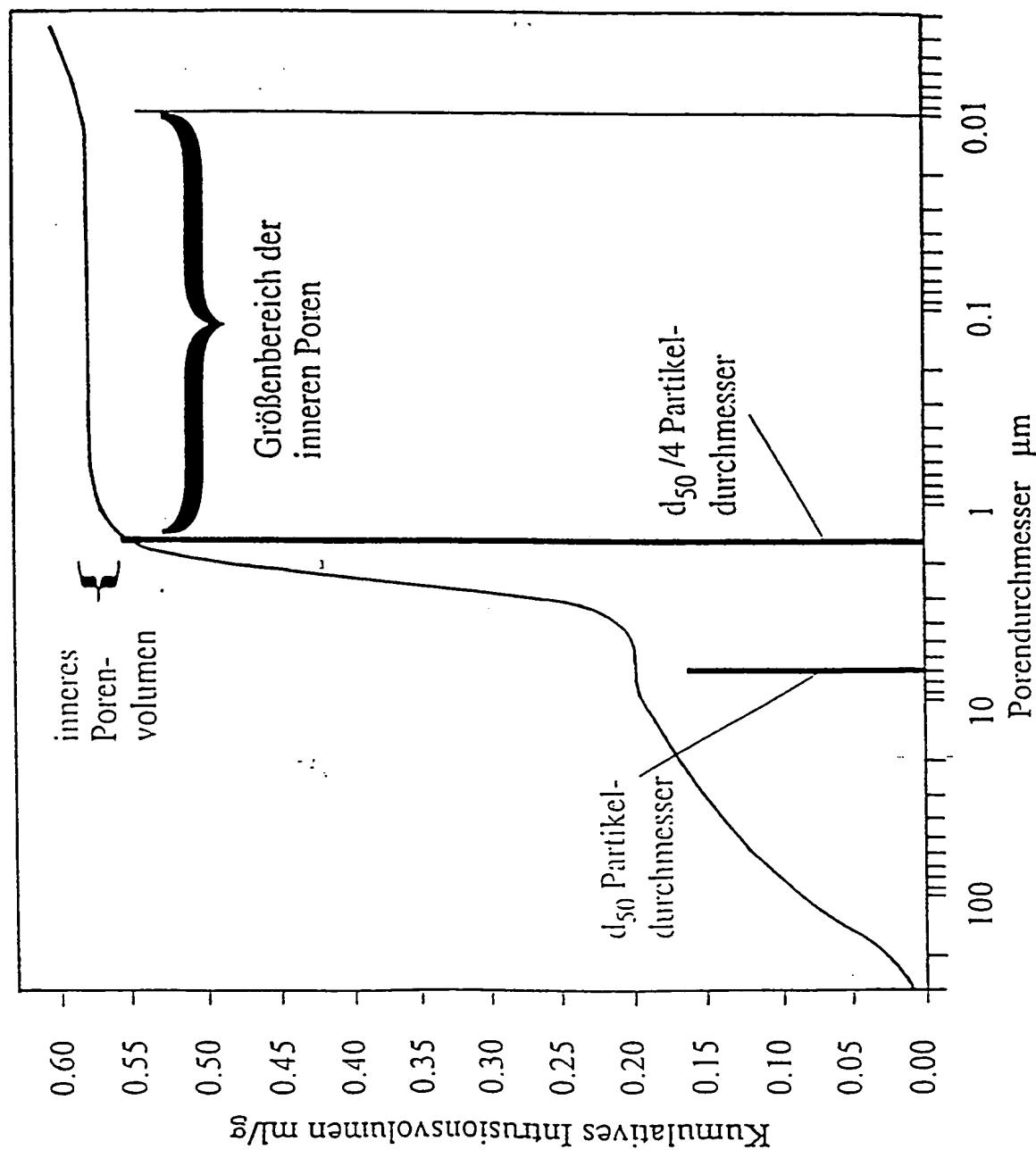


Fig. 1

2/3

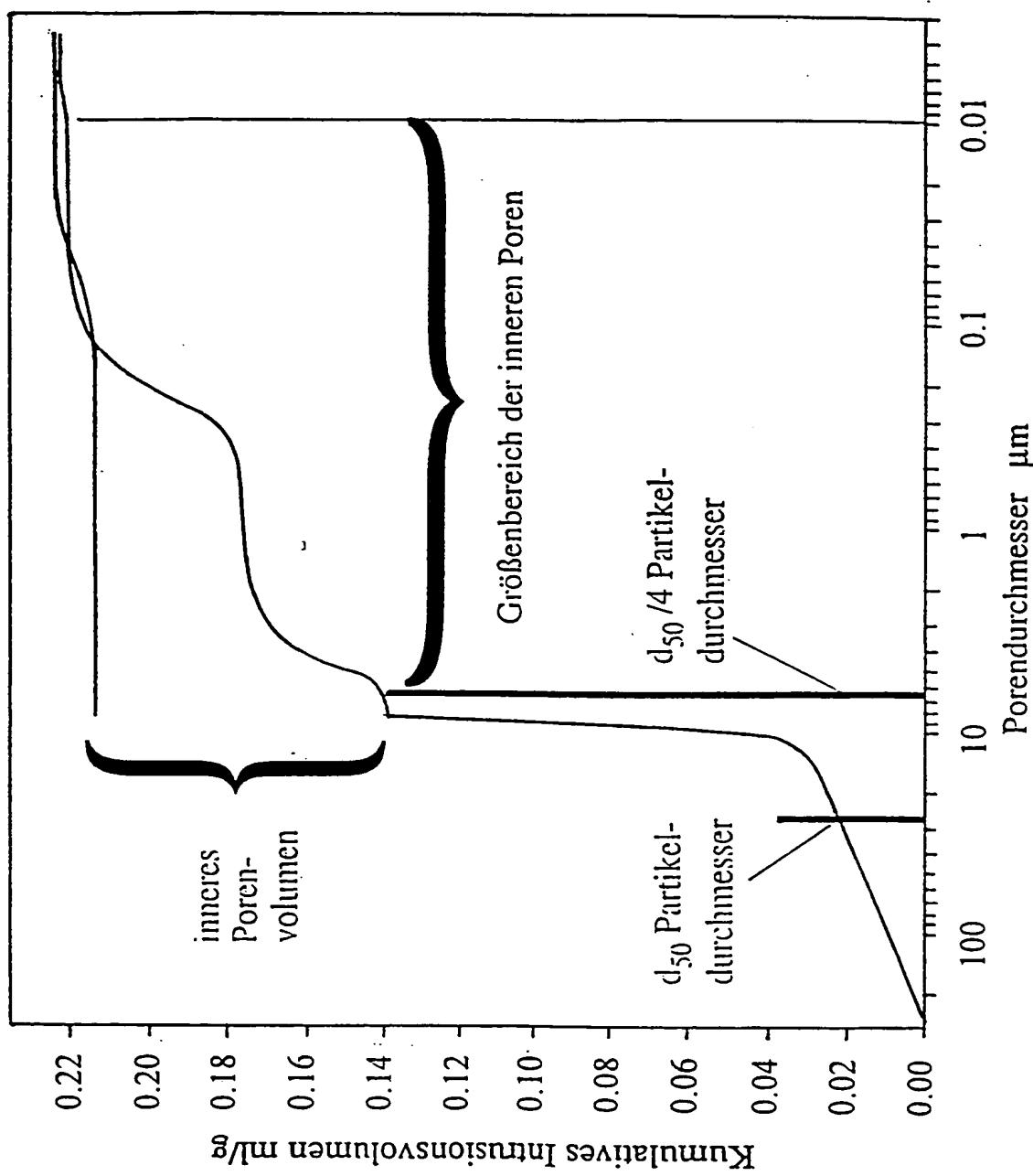


Fig. 2

3/3

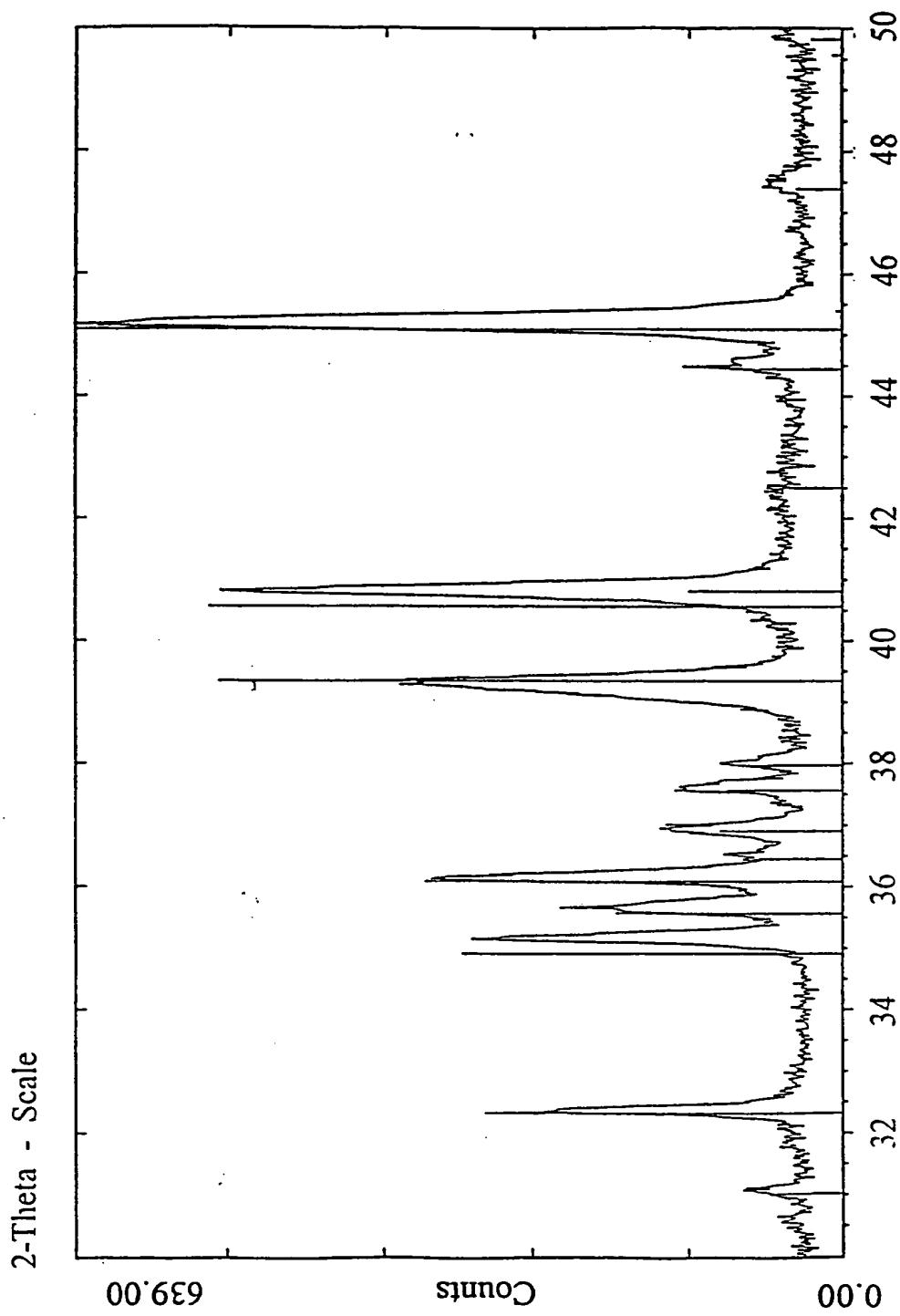


Fig. 3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/06766

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C01G45/00 H01M4/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01G H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BATES J B ET AL: "FIVE-VOLT PLATEAU IN LIMN204 THIN FILMS" EXTENDED ABSTRACTS, US, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, PRINCETON, NEW JERSEY, Bd. 95/2, 1995, Seiten 954-955, XP000553916 ISSN: 0160-4619 das ganze Dokument ---	1,8
A	WO 96 12676 A (VALENCE TECHNOLOGY INC ;PISTOIA GIANFRANCO (IT)) 2. Mai 1996 (1996-05-02) Ansprüche 1-33 --- ---	8 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

5. Dezember 2000

19/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

LIBBERECHT, E

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06766

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 4, 22. Juli 1996 (1996-07-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 43624, JIANG: XP002154665 Zusammenfassung & J.ELECTROCHEMICAL SOC., Bd. 143, Nr. 5, 1996, Seiten 1591-1598, -----	1,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internaz des Aktenzeichen

PCT/EP 00/06766

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9612676 A	02-05-1996	AU 3893795 A	15-05-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C01G45/00 H01M4/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BATES J B ET AL: "FIVE-VOLT PLATEAU IN LIMN204 THIN FILMS" EXTENDED ABSTRACTS, US, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, PRINCETON, NEW JERSEY, vol. 95/2, 1995, pages 954-955, XP000553916 ISSN: 0160-4619 the whole document ---	1,8
A	WO 96 12676 A (VALENCE TECHNOLOGY INC ;PISTOIA GIANFRANCO (IT)) 2 May 1996 (1996-05-02) claims 1-33 ---	8 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2000

Date of mailing of the international search report

19/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06766

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 4, 22 July 1996 (1996-07-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 43624, JIANG: XP002154665 abstract & J.ELECTROCHEMICAL SOC., vol. 143, no. 5, 1996, pages 1591-1598, -----</p>	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06766

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9612676	A 02-05-1996	AU 3893795	A 15-05-1996